

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134133

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 2000-329630

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.10.2000

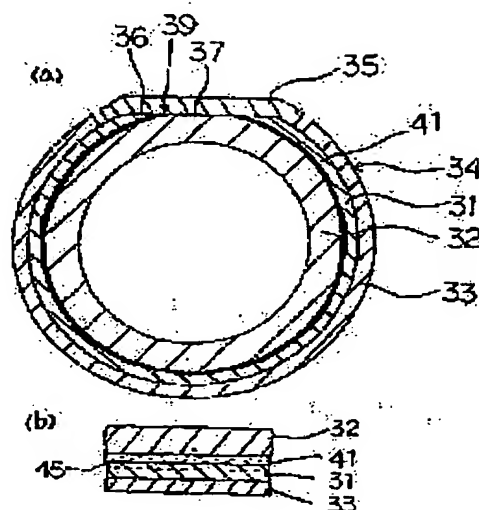
(72)Inventor : NISHIHARA MASAHIITO  
SHIGEHISA TAKASHI  
YAMASHITA SHOJI

## (54) CELL OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cell of a solid electrolyte fuel cell, capable of enhancing reproducibility by suppressing dispersion of cell performance to a minimum, providing high output density at early stage, and keeping high output density over a long time.

**SOLUTION:** The cell of the solid electrolyte fuel cell is manufactured, in such a way that a solid electrolyte 31 whose main component is  $ZrO_2$  and a fuel electrode 33 are stacked in order on the surface of an air electrode 32, comprising a perovskite type composite oxide containing La and Mn, and the air electrode 32, the solid electrolyte 31, and the fuel electrode 33 are sintered simultaneously. The amount of Mn on a surface layer 45 of the solid electrolyte 31 is specified to be 1.5 wt.% or smaller.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-134133  
(P2002-134133A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 2 6
8/12		8/12	K

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-329630 (P2000-329630)

(22) 出願日 平成12年10月27日 (2000. 10. 27)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 西原 雅人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 重久 高志

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山下 祥二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

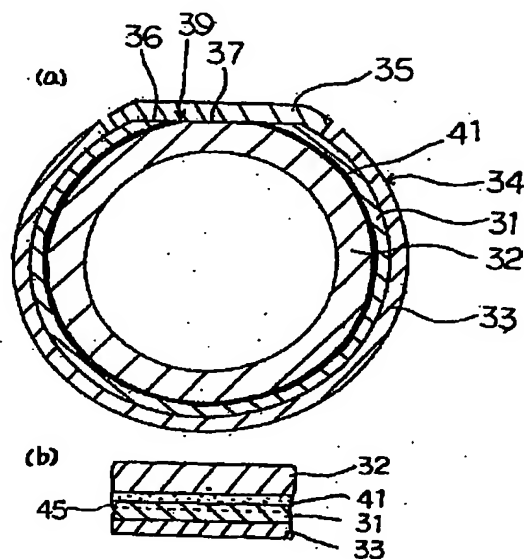
Fターム (参考) 5H026 AA06 BB01 BB04 CV02 EE13  
HH03

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セル

## (57) 【要約】

【課題】セル性能のバラツキを最小限に抑制して再現性を高めることができるとともに、初期において高い出力密度を得ることができ、且つ長期に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルを提供する。

【解決手段】LaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極32の表面に、 $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質31、および燃料極33を順次積層してなり、空気極32、固体電解質31、燃料極33が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質31の表層45におけるMn量が1.5重量%以下である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、 $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質、および燃料極を順次積層してなり、前記空気極、前記固体電解質が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質の空気極側の面から厚さ $30\mu m$ の表層におけるMn量が1.5重量%以下であることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】空気極と固体電解質との間に、 $CeO_2$ を主成分とする拡散防止層が形成されていることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項3】拡散防止層が、YおよびZrが固溶した $CeO_2$ を主成分とすることを特徴とする請求項2記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項4】固体電解質が $Y_2O_3$ を含有する $ZrO_2$ であることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セル。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池セルに関し、空気極の表面に、固体電解質、燃料極が積層された固体電解質型燃料電池セルに関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作動温度が $900\sim 1050^\circ C$ と高温であるため発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。

【0004】それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0005】円筒型燃料電池の単セルは、図2に示すように開気孔率 $30\sim 40\%$ 程度の $LaMnO_3$ 系材料からなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面に $Y_2O_3$ 安定化 $ZrO_2$ からなる固体電解質3を被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極4を設けて構成されている。

【0006】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルは $LaCrO_3$ 系の集電体（インターコネクタ）5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気（酸素）6を、外部に燃料（水素）7を流し、 $1000\sim 1050^\circ C$ の温度で行われる。

2

【0007】上記のような燃料電池セルを製造する方法としては、例えば $CaO$ 安定化 $ZrO_2$ からなる絶縁粉末を押出成形法などにより円筒状に成形後、これを焼成して円筒状支持体を作製し、この支持体の外周面に空気極、固体電解質、燃料極、集電体のスラリーを塗布してこれを順次焼成して積層するか、あるいは円筒状支持体の表面に電気化学的蒸着法（EVD法）やプラズマ溶射法などにより空気極、固体電解質、燃料極、集電体を順次形成することも行われている。

【0008】近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質層表面に燃料極層を形成する方法である。またプロセス簡略化のために、固体電解質成形体の表面にさらに燃料極成形体を積層して、同時焼成する共焼結法も提案されている。

【0009】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、 $Y_2O_3$ 安定化または部分安定化 $ZrO_2$ からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、 $LaMnO_3$ からなるペロブスカイト型複合酸化物のLaの一部をYおよびCaで置換したものが用いられている（特開平10-162847号公報等参照）。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した共焼結法を用いて円筒型燃料電池セルを作製すると、共焼結の際に、空気極の構成成分であるMn元素が、固体電解質を介して、燃料極内部に向かって固相内拡散する。その結果、燃料極中のMn量が増加し、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値が高くなり、その結果、初期における出力密度が低いという問題があった。

【0011】また、上述した共焼結法を用いて、発電に寄与する有効長さが $40cm$ の円筒型燃料電池セルを作製すると、同一セル内において、および複数のセル間で、固体電解質内部および燃料極内部での空気極からのMn成分の拡散量が異なり、このため、燃料極サイトの分極値、およびセル構成成分の実抵抗値のバラツキが大きく、作製されたセルの特性再現性が乏しく、信頼性に欠けるという問題があった。

【0012】本発明は、セル性能のバラツキを最小限に抑制して再現性を高めることができるとともに、初期において高い出力密度を得ることができ、且つ長年に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、ZrO<sub>2</sub>を主成分とする固体電解質、および燃料極を順次積層してなり、前記空気極、前記固体電解質が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質の空気極側の面から厚さ30μmの表層におけるMn量が1.5重量%以下であることを特徴とする。燃料極は、空気極、固体電解質と同時に焼結されることが工程を簡略化できるため望ましい。

【0014】このような固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質と空気極との間に、CeO<sub>2</sub>を主成分とする拡散防止層、例えば、YおよびZrが固溶したCeO<sub>2</sub>を主成分とする拡散防止層を形成することにより、空気極から固体電解質を介して、燃料極に拡散しようとするMnを、拡散防止層により遮断または抑制でき、固体電解質の空気極側の面から厚さ30μmの表層におけるMn量を1.5重量%以下とすることができ、燃料極中におけるMn含有量を減少でき、これにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【0015】これは、燃料極中に存在するMn量が多い場合には、燃料極の焼結性を過剰に促進し、燃料極中の金属粒子の粒成長が過剰となり、金属粒子と固体電解質との接触面積が低下し、燃料極サイトの分極値が大きくなるからであり、さらに金属粒子間にMnが析出するため導電性が低下し、セル構成成分の実抵抗値が高くなるからである。

【0016】そして、固体電解質の拡散防止層側の面から固体電解質の燃料極に向けて形成された厚さ30μmの表層におけるMn量が1.5重量%以下であるため、上記燃料極中のMn量低減による効果に加え、更にセル構成成分（固体電解質）の実抵抗値を低く出来るため、同一仕様のセル内、セル間において性能のバラツキ差を抑制できる。特に、セル内部における性能のバラツキ差が緩和されるため、発電に寄与する有効長さ（空気極、固体電解質、燃料極が重畳積層された部分の長さ）が40cm以上の円筒型セル（ロングセルということもある）の発電において電氣的な局部破損によるセル破壊を防止できる。

【0017】また、本発明では、拡散防止層は、YおよびZrが固溶したCeO<sub>2</sub>を主成分とすることが望ましい。Yを固溶したCeO<sub>2</sub>（YDCということもある）を出発原料として用い、YおよびZrが固溶したCeO<sub>2</sub>、またはYおよびZrが固溶したCeO<sub>2</sub>と、Ce、Yが固溶したZrO<sub>2</sub>の混合体から成る拡散防止層を形成したため、拡散防止層の熱膨張係数をセル構成部材により近づけることができ、拡散防止層と、固体電解質や空気極との界面剥離を抑制でき、製造中或いは発電中にお

ける昇温冷却によって破損することを抑制でき、セルの製造歩留りを向上できる。

【0018】さらに、YDCを用いることで、YをCeO<sub>2</sub>またはZrO<sub>2</sub>中に全て固溶させることができ、拡散防止層内に熱膨張係数の低いY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の析出を防止することもでき、その結果局部的な未接合部が無くなり剥離を阻止できる。

【0019】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、燃料極中のMn量が0.2重量%以下であることが望ましい。このようにすることにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値をさらに低くできる。

【0020】さらに、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するZrO<sub>2</sub>であることが望ましい。また、拡散防止層は、CeO<sub>2</sub>中に、Zr、Yを固溶してなることが望ましい。拡散防止層中にはSmを含有していないことが望ましい。

【0021】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、例えば、少なくともLaおよびMnを含有する空気極成形体の表面に、Yが固溶したZrO<sub>2</sub>、およびYが固溶したCeO<sub>2</sub>を含有するペーストを塗布して塗布膜を形成した後、該塗布膜の表面に、ZrO<sub>2</sub>を含有する固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層して積層成形体を形成し、該積層成形体を焼成することにより形成される。

【0022】例えば、La、Ca、Y及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極材料を用いてセルを同時焼成すると、共焼結時に空気極を構成するそれぞれの成分元素の中でもMn元素の拡散（蒸発及び固相内での拡散）がとりわけ速い。即ち、焼成中に、空気極成形体中のMnが、空気極成形体から固体電解質成形体を介して、燃料極成形体に拡散しようとする。

【0023】そこで、本発明では、空気極成形体（仮焼体も含む概念）の表面に、Yが固溶したZrO<sub>2</sub>、およびYが固溶したCeO<sub>2</sub>を含有するペーストを塗布した後、固体電解質成形体（仮焼体も含む概念）、燃料極成形体を順次積層し、焼成することにより、固体電解質と空気極との間に、Y及びZrが固溶したCeO<sub>2</sub>、あるいはY及びZrが固溶したCeO<sub>2</sub>とY及びCeが固溶したZrO<sub>2</sub>の混合体からなる、Y及びZrが固溶したCeO<sub>2</sub>主成分の拡散防止層が形成される。この拡散防止層により、空気極成形体から固体電解質成形体を介して、燃料極成形体に拡散しようとするMnを遮断または抑制でき、固体電解質、燃料極中におけるMnの拡散量を減少できる。ペーストとしては、YはZrO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>に固溶することなく、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として添加しても良い。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池セ

ルは、図1に示すように円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34が形成されており、空気極32には集電体（インターコネクタ）35が電気的に接続されている。

【0025】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37及び切欠部36近傍の固体電解質31の表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面及び固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0026】空気極32と電気的に接続する集電体35は、セル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。

【0027】この集電体35は、セル同士間を接続する際に他のセルの燃料極にNiフェルトを介して電気的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質の両端部と空気極の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質の両端部間を研磨することにより形成される。

【0028】固体電解質31は、例えば3～15モル%の $Y_2O_3$ 含有した部分安定化あるいは安定化 $ZrO_2$ が用いられる。また、空気極32としては、例えば、LaをCa又はSrで10～30原子%、Yで5～20原子%置換した $LaMnO_3$ が用いられ、集電体35としては、例えば、CrをMgで10～30原子%置換した $LaCrO_3$ が用いられる。

【0029】燃料極33としては、50～80重量%Niを含む $ZrO_2$ （ $Y_2O_3$ 含有）サーメットが用いられる。固体電解質31、集電体35、燃料極33としては、上記例に限定されるものではなく、公知材料を用いても良い。空気極32としては、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなるものであれば良い。

【0030】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質31と空気極32との間に、 $CeO_2$ を主成分とする拡散防止層41が形成されている。この拡散防止層41は、YおよびZrが固溶した $CeO_2$ を主成分とすることが望ましく、YおよびZrが固溶した $CeO_2$ を70重量%以上含有することが望ましい。特に、YおよびZrが固溶した $CeO_2$ 、またはYおよびZrが固溶した $CeO_2$ と、Ce、Yが固溶した $ZrO_2$ の混合体から成ることが望ましい。

【0031】拡散防止層41は、組成式が、 $1-z \{ (CeO_2)_{1-x} (Y_2O_3)_x \} \cdot z \{ (ZrO_2)_{1-y} (Y_2O_3)_y \}$ で表されるもので、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.08$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ を満足することが望ましい。

【0032】xが20モル%よりも少ない場合には、拡

散防止層41の熱膨張係数値が他のセル構成部材より高くなる傾向があり、40モル%よりも多い場合は、 $Y_2O_3$ が $CeO_2$ や $ZrO_2$ に固溶しきれず、 $Y_2O_3$ として析出する傾向があるからである。

【0033】また、yを5～8モル%とすることにより、拡散防止層41の熱膨張係数値を他のセル構成部材に近づけることができる。さらに、zが3重量%よりも少ない場合には、上記同様セル構成部材との熱膨張のミスマッチを招く傾向があり、30重量%よりも多い場合は、Mnを拡散しやすい $ZrO_2$ が増加することになり、Mn拡散を抑制する効果が小さくなるからである。

【0034】また、拡散防止層41中には、更に空気極成分としてのCa、Yが拡散により含まれることがあり、拡散防止層41の厚みは部材間の熱膨張係数の整合という点から2～15 $\mu m$ が望ましい。特に、セル内およびセル間での性能のバラツキ差を抑制する点から10～15 $\mu m$ が望ましい。

【0035】更に、セル内およびセル間での性能のバラツキ差を抑制する点において、上記空気極32を構成する $LaMnO_3$ 系複合酸化物のAサイトとBサイトの比率を調整することでも可能である。即ち、Aサイトが化学量論組成よりも不足するように、1よりも小さくなる範囲で、且つ上記ペロブスカイト型酸化物が分解しないように出来る限り化学量論組成に近づけた組成が好ましい。特に0.97～0.99であることが望ましい。

【0036】燃料極33中のMn量は0.2重量%以下とされている。このように燃料極33中のMn量を0.2重量%以下とすることにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値をさらに低くできる。

【0037】そして、本発明では、固体電解質31の拡散防止層41側の面から固体電解質31の燃料極33に向けて形成された厚さ30 $\mu m$ の表層45におけるMn量が1.5重量%以下であることを特徴とする。

【0038】このように空気極からのMn成分の拡散を従来よりも低減するためには、Mn拡散防止能を高める必要がある。そのためには、拡散防止層41の $ZrO_2$ 量を減らし、セリア（ $CeO_2$ ）の含有量を高めなければならない。一方、セリア（ $CeO_2$ ）の含有量を単に高めることは、セル構成部材（固体電解質31、空気極32）間での熱膨張率のミスマッチを招き、その結果固体電解質31と拡散防止層41との間で界面剥離に伴うセルの歩留り低下を招く。以上のことから、 $CeO_2$ への固溶種は、SmよりもYを用いる方が拡散防止層41の中の $CeO_2$ 含有量を高められる点でより望ましい。このように、拡散防止層41を設け、表層45におけるMn量を1.5重量%以下とすることにより、上記燃料極33中のMn量低減による効果に加え、更にセル構成成分の実抵抗値を低く出来、その結果同仕様のセル内、セル間において性能のバラツキ差を抑制できる。

【0039】以上のように構成された固体電解質型燃料

電池セルの製法は、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従い $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ および $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の素原料を秤量、混合する。

【0040】この後、例えば、 $1500^\circ\text{C}$ 程度の温度で2～10時間仮焼し、その後4～8 $\mu\text{m}$ の粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ で仮焼を行うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。尚、Mnの拡散は $1400^\circ\text{C}$ 以上で顕著であるため、上記空気極成形体の仮焼温度ではMnは殆ど拡散しない。

【0041】また、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ の少なくとも一種が固溶した $\text{ZrO}_2$ 粉末と、組成式が $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ で表わされるYが固溶した $\text{CeO}_2$ 粉末とを混合仮焼し、その後粒度調整した混合粉末に溶媒としてトルエンを添加し、ペーストを作製し、このペーストを円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布してMn拡散防止層41の塗布膜を形成する。ペースト中にはY、 $\text{O}_2$ が存在していても良いが、焼成後には、 $\text{ZrO}_2$ または $\text{CeO}_2$ にすべて固溶することが望ましい。尚、Mn拡散防止層41は、一旦ペーストによりシートを作製し、これを空気極仮焼体の表面に積層しても良く、このようにすることにより、Mn拡散防止層41の厚みバラツキを防止できる。

【0042】シート状の第1固体電解質成形体として、所定粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、 $100\sim 120\mu\text{m}$ の厚さに成形したものをを用い、円筒状の空気極仮焼体の表面に形成された拡散防止層41の塗布膜の表面に、第1固体電解質成形体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。尚、第1固体電解質成形体を仮焼したが、仮焼しなくても良い。

【0043】次に、シート状の燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi/YSZ混合粉体にトルエン、バインダーを加えてスラリー化したものを準備する。前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形、乾燥し、例えば、 $15\mu\text{m}$ の厚さのシート状の第2固体電解質成形体を形成する。

【0044】この第2固体電解質成形体上に燃料極層成形体を印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、燃料極層成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。

【0045】次に、固体電解質成形体の調製同様、 $100\sim 120\mu\text{m}$ の厚さに成形した集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0046】この後、円筒状空気極仮焼体、拡散防止層41の塗布膜、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質

成形体、燃料極成形体および集電体成形体の積層体は、例えば、大気中 $1400\sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で、4層同時に共焼成される。

【0047】Mnの拡散は、焼成温度、保持時間にも影響するため、焼成温度をできるだけ低下させ、焼成時間をできるだけ短くすることにより、さらにMn量を減少できる。

【0048】このような製法では、Yが固溶した $\text{ZrO}_2$ 、およびYが固溶した $\text{CeO}_2$ を含有するペーストを、円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布して拡散防止層41の塗布膜を形成し、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層した後、同時焼成することにより、固体電解質と空気極との間に、Y、ZrおよびCeを含有する拡散防止層41が形成され、この拡散防止層41により、空気極から固体電解質へのMnの拡散を抑制でき、燃料極中におけるMnの拡散量を減少できる。

【0049】また、本発明の拡散防止層は、固体電解質層と同組成のYを固溶した $\text{ZrO}_2$ と熱膨張係数値がセル構成部材に近いYDCをあらかじめ用いているため、製造中におけるセルの破損や発電中における昇温冷却によって生じる破損を防止できる。

【0050】また、円筒状の固体電解質型燃料電池セルにおいても、固体電解質の片面に空気極、他面に燃料極が形成されていればよく、その構造は図1に限定されるものではない。

【0051】さらに、上記例では、空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体を形成した例について説明したが、これらが、空気極成形体、第1固体電解質成形体であっても良い。

【0052】

【実施例】円筒状の固体電解質型燃料電池セルを共焼結法により作製するため、まず円筒状の空気極仮焼体を以下の手順で作製した。市販の純度99.9%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を出発原料として、 $1500^\circ\text{C}$ で仮焼し、 $(\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Ca}_{0.9})_{0.97}\text{MnO}_3$ 、および $(\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Ca}_{0.9})_{0.98}\text{MnO}_3$ を作製し、その後、 $5\mu\text{m}$ の粒度に粉碎調整し、これを用いて、押出成形後、 $1250^\circ\text{C}$ の条件で脱バイ、仮焼し、空気極仮焼体を作製した。この際、Mn拡散の低減による性能バラツキ抑制への効果を確認するため、上記したように、A/Bサイト比率が0.97と0.98の2種類の空気極仮焼体を準備した。

【0053】次に、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%の割合で含有する平均粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ の $\text{ZrO}_2$ 粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ $100\mu\text{m}$ と厚さ $15\mu\text{m}$ の第1及び2固体電解質成形体としてのシートを作製した。

【0054】次に、燃料極成形体の作製について説明する。平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ のNi粉末に対し、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%の割合で含有するZr

O<sub>2</sub>粉末を準備し、Ni/YSZ比率(重量分率)が65/35になるように調合し、粉碎混合処理を行い、スラリー化した。

【0055】その後、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に、30μmの厚さになるように全面に印刷した。

【0056】次に、市販の純度99.9%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOを出発原料として、これをLa(Mg<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.9</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の組成になるように秤量混合した後1500℃で3時間仮焼粉碎し、この固溶体粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100μmの集電体成形体を作製した。

【0057】また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8mol%含有するZrO<sub>2</sub>粉末(8YSZ)と、組成式(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>と表わしたとき、即ち、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8mol%固溶したZrO<sub>2</sub>粉末、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をxmol%固溶したCeO<sub>2</sub>粉末を表1に示す割合になるように混合し、この混合粉末に溶媒としてトルエンを添加し、拡散防止層のペーストを作製した。更に、ペーストを調製し、上記ドクターブレード法により拡散防止層のシートを作製した。

【0058】まず、前記空気極仮焼体に、拡散防止層のシートを積層し、このシートに、前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け1150℃で5時間の条件で仮焼した。仮焼後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体を露出させるように平坦に研磨し、連続した同一面を形成するように加工した。

【0059】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記連続同一面に集電体成形体を貼り付け、この後、大気中1550℃で3時間の条件で焼成を行い、共焼結体を作製した。

【0060】比較試料として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8mol%含有するZrO<sub>2</sub>粉末を20wt%、モル比による(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>組成のSDC粉末を80wt%混合して作製したペースト、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8mol%含有するZrO<sub>2</sub>粉末からなるペーストを空気極仮焼体に塗布し、上記と同様にして共焼結体を作製した。

【0061】次に、上記共焼結体を用いて、燃料極内

部、および固体電解質と拡散防止層との界面から固体電解質内部へ向かって30μmの厚さの表層領域のMn拡散量をそれぞれ評価した。評価は、まず、長さ50cmの共焼結体の上部、中部、下部を、長さ10mm程度に切り出し、その試料の断面の固体電解質の拡散防止層側表面から30μmの表層において、X線マイクロアナライザ(EPM)を用い全構成成分の定量を行った。次に、Mn成分の全成分に対する含有濃度を算出した。その結果を、表1に示す。

【0062】次に、発電用の長さ50cm(有効長さ40cm)の円筒型セルを作製するため、前記共焼結体片端部に封止部材の接合を行った。封止部材の接合は、以下のような手順で行った。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8mol%の割合で含有する平均粒子径が1μmのZrO<sub>2</sub>粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ100μmになるように片端部外周面に塗布し乾燥した。

【0063】封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記スラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形(ラバープレス)を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入し、大気中1300℃の温度で1時間焼成を行った。

【0064】次に、発電評価用の試料を作製した。長さ50cmのロングセルを用い、セルの上部、中部及び下部(セルA、B、Cと略す。)の試料として電極長さが2.5cmの切出しセルを計3種類作製した。尚、本発明の試料について、空気極を塩酸で溶解して、拡散防止層のX線回折測定を行ったところ、Y、Zrが固溶したCeO<sub>2</sub>が主体となっており、YはすべてCeO<sub>2</sub>中に固溶しており、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相は存在していなかった。固体電解質等の剥離は見られなかった。

【0065】発電は、上記各切出しセルを用いて1000℃でセルの内側に空気を、外側に水素を流し、出力値が安定した際の初期値と1000時間保持後の値でそれぞれの性能を測定評価した。上記Mn量の結果と併せて、これらの測定結果を表1に示す。

【0066】

【表1】



11

12

試料 No.	空気極 A/B比	拡散防止層						セル 部位	Mn量 (wt%)		出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )	
		ZrO <sub>2</sub>		CeO <sub>2</sub>		層厚 (μm)	燃料極		固体電解質 表層	初期値	1000hr後	
		固溶種	含有量 (wt%)	固溶種	X含有量 (wt%)							
* 1	0.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	80	5	A B C	0.072 0.084 0.068	1.598 1.621 1.588	0.362 0.381 0.401	0.348 0.369 0.378
2	0.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	90	5	A B C	0.006以下 0.006以下 0.006以下	1.483 1.492 1.497	0.412 0.392 0.402	0.414 0.401 0.405
3	0.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	90	10	A B C	0.006以下 0.006以下 0.006以下	1.475 1.472 1.468	0.418 0.415 0.423	0.416 0.415 0.419
4	0.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	90	15	A B C	0.006以下 0.006以下 0.006以下	1.469 1.466 1.459	0.417 0.417 0.413	0.418 0.411 0.415
5	0.98	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	90	10	A B C	0.006以下 0.006以下 0.006以下	1.461 1.46 1.459	0.423 0.425 0.422	0.418 0.422 0.424
6	0.98	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	90	15	A B C	0.006以下 0.006以下 0.006以下	1.457 1.46 1.463	0.422 0.429 0.425	0.427 0.427 0.423
7	0.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	95	10	A B C	0.006以下 0.006以下 0.006以下	1.471 1.474 1.469	0.409 0.411 0.416	0.411 0.417 0.414
* 8	0.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	—	—	—	—	A B C	0.427 0.447 0.433	2.281 2.122 2.099	0.309 0.329 0.331	0.291 0.299 0.289

\*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

(セル部位: A 上部、B 中部、C 下部)

【0067】この表1より、本発明の固体電解質型燃料電池セルの試料では、燃料極部及び固体電解質の表層部のMn量がそれぞれ0.2重量%、1.5重量%以下となっており、一本のセルにおける各部位での出力密度はいずれも初期から0.4W/cm<sup>2</sup>を上回り、1000時間経過後も出力密度がほぼ安定していることが判る。

【0068】また、本発明の表層におけるMn量のバラツキは、A、B、Cにおいて0.015重量%以下であった。出力密度についてもA、B、Cにおいて殆どバラツキがなかった。

【0069】また、本発明の試料では、空気極のA/Bサイト比率が定比に近いほど、また拡散防止層の厚さを10～15μmとすることにより、Mn拡散量の制御を有効に行うことができることが判る。

【0070】一方、比較例の試料No. 1、8では、固体電解質の表層のMn量がバラツキしており、その影響が出力密度のバラツキにそのまま反映されていることがわかる。また、試料No. 8についてはMn拡散量が大きく、初期における出力密度が低いことが判る。

【0071】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、例えば、固体電解質と空気極との間にCeO<sub>2</sub>を主成分とする拡散防止層を形成することにより、空気極から固体電解質を介して、燃料極に拡散しようとするMnを、拡散防止層により遮断または抑

制でき、固体電解質の表層におけるMn量を1.5重量%以下でとすることができ、燃料極中におけるMn含有量を減少できる。

【0072】これにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持でき、さらに同一仕様のセル内、セル間において性能のバラツキ差を抑制できる。特に、セル内部における性能のバラツキ差が緩和されるため、長尺状、例えば有効長さ40cmの円筒型セルの発電において電氣的な局部破損によるセル破壊を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図であり、(b)は(a)の一部を拡大して示す断面図である。

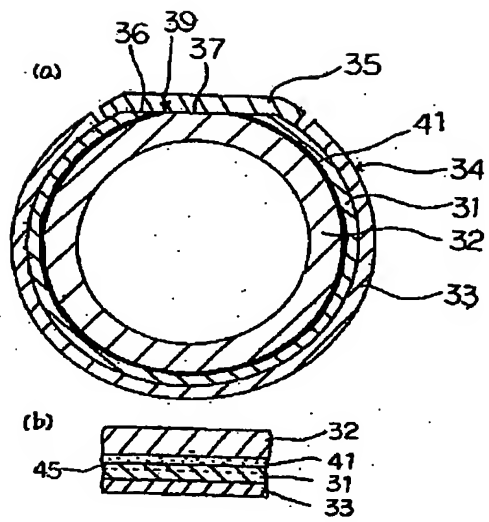
【図2】従来の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【符号の説明】

- 31・・・固体電解質
- 32・・・空気極
- 33・・・燃料極
- 35・・・集電体
- 41・・・拡散防止層
- 45・・・表層



【図1】



【図2】

